

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 736 553 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.10.1996 Patentblatt 1996/41

(51) Int. Cl.⁵ **C08F 222/06**, C08F 222/40,
C08F 222/20, C08F 216/14,
C04B 24/26

(21) Anmeldenummer **96105446.7**

(22) Anmeldetag **04.04.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten
AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität **07.04.1995 DE 19513126**

(71) Anmelder: **SKW Trostberg
Aktiengesellschaft
D-83308 Trostberg (DE)**

(72) Erfinder:
• **ALbrecht, Gerhard, Dr.
83308 Trostberg (DE)**

• **Weichmann, Josef, Dr.
84568 Pleiskirchen (DE)**
• **Penkner, Johann
83342 Tacherting (DE)**
• **Kern, Alfred, Dr.
84558 Kirchweidach (DE)**

(74) Vertreter: **Böhm, Brigitte, Dipl.-Chem. Dr. et al
Kopernikusstrasse 9
81679 Munich (DE)**

(54) **Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenyl-ethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten**

(57) Es werden Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten sowie vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindungen beschrieben sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement. Die Copolymere besitzen eine ausgezeichnete und lang anhaltende verflüssigende Wirkung, ohne hohe Anteile von Luftporen in die entsprechende Bindemittelmischung einzuführen und ohne hierbei Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs hinnehmen zu müssen.

EP 0 736 553 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymere als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement, zur Verbesserung der Eigenschaften der daraus hergestellten Baustoffe während des Verarbeitungs- bzw. Erhärtungsprozesses.

Es ist bekannt, daß man wäßrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezielt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozeß notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkyl-naphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A 214 412) bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharze (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, daß ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons, bspw. bedingt durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrocknung, Betonfertigteilherstellung), wo es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenen toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, statt essen formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol, bspw. entsprechend der EP-A 306 449, zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über einen ausreichend langen Zeitraum aufrecht erhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wäßrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

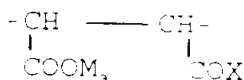
Dieses Problem tritt bei den Fließmitteln aus Alkylpolyethylenglykolalkylethern und Maleinsäureanhydrid entsprechend der EP-A 373 621 nicht auf. Jedoch handelt es sich bei diesen Produkten, ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen, um oberflächenaktive Verbindungen, die unerwünscht hohe Anteile von Luftporen in die Betonmischung einführen, woraus Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffes resultieren.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, den wäßrigen Lösungen dieser Polymerverbindungen Antischaummittel, wie z. B. Tributylphosphat, Silikonderivate und verschiedene wasserunlösliche Alkohole im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt, zuzusetzen. Das Einmischen dieser Komponenten und die Aufrechterhaltung einer lagerstabilen homogenen Form der entsprechenden Formulierungen gestaltet sich auch selbst dann recht schwierig, wenn diese Antischaummittel in Form von Emulsionen zugesetzt werden.

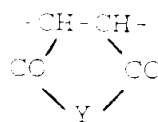
Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Polymerverbindungen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweisen, sondern eine ausgezeichnete und lang anhaltende verflüssigende Wirkung besitzen, eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen und außerdem keine Luftporen einführende Eigenschaften mit sich bringen, so daß auf den Einsatz von Entschäumern bei der Anwendung der entsprechenden Produkte verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Copolymere entsprechend Anspruch 1 gelöst. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten eine ausgezeichnete verflüssigende Wirkung besitzen, die auch über einen ausreichend langen Zeitraum aufrecht erhalten werden kann, ohne daß hierbei die anwendungstechnischen Eigenschaften der entsprechend gehärteten Baustoffe oder Baustoffteile, wie Festigkeit und Beständigkeit, negativ beeinflußt werden. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Copolymere eine gute Lagerbeständigkeit auf, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Die Copolymer-Verbindungen entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens drei Baugruppen a), b) und c). Die erste Baugruppe a) stellt ein ungesättigtes Dicarbonsäure-Derivat entsprechend der Formel Ia oder Ib dar.



Ia



Ib

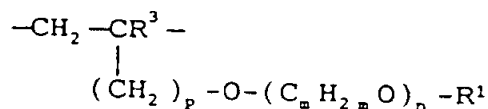
Beim Dicarbonsäure-Derivat entsprechend Formel Ia bedeutet M = Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, ein organischer Aminrest, sowie $a = 1$, oder für den Fall, daß es sich bei M um ein zweiwertiges Kation handelt. Es ergibt sich dann zusammen mit einer ebenfalls M_a mit $a = 1$ enthaltenden Gruppierung eine Verbrückung über M, welches als M_a mit $a = 1$ nur theoretisch existiert.

Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_1 - bis C_{22} -Alkylaminen, C_1 - bis C_{20} -Alkanolaminen, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylaminen und C_6 - bis C_{14} -Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)-Form. Außerdem bedeutet X ebenfalls $-\text{OM}_a$ oder $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^1$ wobei $\text{R}^1 = \text{H}$, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der ggf. noch substituiert sein kann, $m = 2$ bis 4 sowie $n = 0$ bis 100 sein kann. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder auch ungesättigt sein.

Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste anzusehen, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können. Alternativ hierzu kann X noch $-\text{NHR}^2$ und/oder $-\text{NR}^2_2$ bedeuten, was den mono- oder disubstituierten Monoamiden der entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäure entspricht, wobei R^2 wiederum mit R^1 identisch sein kann oder stattdessen $-\text{CO}-\text{NH}_2$ bedeuten kann.

Anstelle des Dicarbonsäure-Derivates entsprechend Formel Ia kann die Baugruppe a) (Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend der Formel Ib vorliegen, wobei Y = O (= Säureanhydrid) oder NR^2 (Säureimid) darstellen kann und R^2 die oben bezeichnete Bedeutung besitzt.

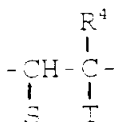
In der zweiten Baugruppe entsprechend der Formel II,



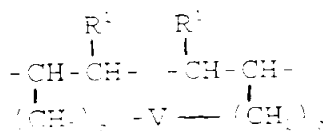
II

die sich von den Oxyalkylenglykol-Alkenylethern ableitet, bedeuten R^3 wiederum Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen (der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann), p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen und R^1 , m und n besitzen die oben genannte Bedeutung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten in Formel II $p = 0$ und $m = 2$ oder 3, so daß es sich um Baugruppen handelt, die sich vom Polyethylenoxid- oder Polypropylenoxid-Vinylether ableiten.

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formel IIIa oder IIIb



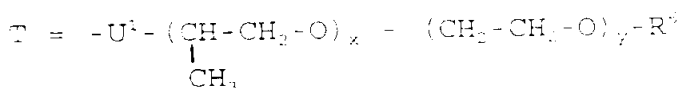
IIIa



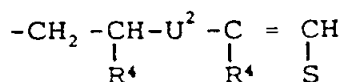
IIIb

In Formel IIIa kann $\text{R}^4 = \text{H}$ oder CH_3 sein, je nachdem ob es sich um Acryl- oder Methacrylsäure-Derivate handelt. S kann hierbei $-\text{H}$, COOM_a oder $-\text{COOR}^5$ bedeuten, wobei a und M die oben erwähnte Bedeutung besitzen und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann ebenfalls linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Die bevorzugten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffreste sind wiederum Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste und die bevorzugten Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste. Im Falle von T = $-\text{COOR}^5$ ist S = COOM_a oder $-\text{COOR}^5$. Für den Fall, daß T und S = COOR^5 sind, leiten sich die entsprechenden Baugruppen von den Dicarbonsäureestern ab.

Neben diesen Esterstruktureinheiten können die Baugruppen c) noch andere hydrophobe Strukturelemente besitzen. Hierzu gehören die Polypropylenoxid- bzw. Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Derivate mit



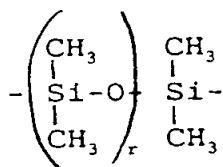
x nimmt hierbei einen Wert von 1 bis 150 und y von 0 bis 15 an. Die Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid-)Derivate können hierbei über eine Gruppierung U^1 mit dem Ethylrest der Baugruppe c) entsprechend Formel IIIa verknüpft sein, wobei $\text{U}^1 = -\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-$ sein kann. Hierbei handelt es sich um die entsprechenden Amid-, Vinyl- oder Allylether der Baugruppen entsprechend Formel IIIa. R^6 kann hierbei wiederum R^1 (Bedeutung von R^1 siehe oben) oder



sein, wobei $\text{U}^2 = -\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{OCH}_2-$ bedeuten kann und S die oben beschriebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen stellen Polypropylenoxid(-Polyethylenoxid-)Derivate von den bifunktionellen Alkenylverbindungen entsprechend Formel IIIa dar.

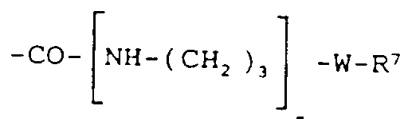
Als weiteres hydrophobes Strukturelement können die Verbindungen entsprechend Formel IIIa Polydimethylsiloxan-Gruppen enthalten, was im Formelschema IIIa T = $-\text{W}-\text{R}^7$ entspricht.

W bedeutet hierbei

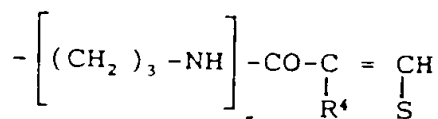


(nachfolgend Polydimethylsiloxan-Gruppierung genannt). R^7 kann = R^1 sein und r kann hierbei Werte von 2 bis 100 annehmen.

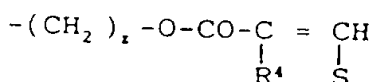
Die Polydimethylsiloxan-Gruppierung W kann nicht nur direkt an den Ethylrest gemäß Formel IIIa gebunden sein, sondern auch noch über die Gruppierungen



oder $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{W}-\text{R}^7$, wobei R^7 vorzugsweise $= \text{R}^1$ bedeutet und $s = 1$ oder 2 und $z = 0$ bis 4 sein können.
 R^7 kann außerdem noch



oder

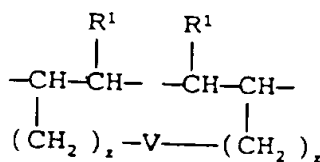


sein.

Hierbei handelt es sich um die entsprechenden difunktionellen Ethylenverbindungen entsprechend der Formel IIIa, die über die entsprechenden Amid- oder Estergruppierungen miteinander verknüpft sind und wobei nur eine Ethylen-
 gruppe copolymerisiert wurde.

Ähnlich verhält es sich auch mit den Verbindungen gemäß Formel IIIa mit $\text{T} = -(\text{CH}_2)_z-\text{V}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^1$, wobei $z = 0$ bis 4 , V entweder ein Polydimethylsiloxan-Rest W oder ein $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$ Rest sein kann und R^1 die oben
 angegebene Bedeutung besitzt. Diese Verbindungen leiten sich von den entsprechenden Dialkenyl-phenyl-dicarbon-
 säureestern oder Dialkenyl-polydimethylsiloxan-Derivaten ab.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, daß nicht nur eine, sondern beide Ethylengruppen der
 difunktionellen Ethylenverbindungen copolymerisiert wurden. Dies entspricht im wesentlichen den Baugruppen ent-
 sprechend der Formel IIIb



IIIb

wobei R^1 , V und z die bereits beschriebene Bedeutung besitzen.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Copolymere aus 10 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia
 und/oder Ib, 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel II und 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb beste-
 hen. Vorzugsweise bestehen diese Copolymere aus 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 40 bis 55
 Mol-% Baugruppen der Formel II und 1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb. Gemäß einer bevorzugten
 Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu
 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen a), b) und c), Baugruppen, deren Monomer ein Vinyl-, Acrylsäure-
 oder Methacrylsäure-Derivat darstellt.

Vorzugsweise leiten sich die monomeren Vinyl-derivate von einer Verbindung ab, die ausgewählt ist aus der Gruppe
 Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat. Als bevorzugtes monomeres Acrylsäurederivat leiten sich die
 zusätzlichen Baugruppen insbesondere von Acrylsäure oder Methylacrylat ab. Als bevorzugtes monomeres Methacryl-
 säure-Derivat ist Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat anzusehen.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere besteht darin, daß man die molaren Anteile der Struk-
 tureinheiten a) bis c) derart einstellen kann, daß bei den entsprechenden Copolymeren ein ausgewogenes Verhältnis

von polaren zu unpolaren Gruppierungen resultiert, wodurch eine gezielte Kontrolle der oberflächenaktiven Eigenschaften der entsprechenden Produkte möglich ist.

Die Anzahl der sich wiederholenden Strukturelemente ist hierbei nicht eingeschränkt, doch hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Anzahl der Strukturelemente so einzustellen, daß die Copolymere ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 200000 aufweisen, wobei sich das gewünschte Molekulargewicht in erster Linie nach der Art des anorganischen Bindemittels (Portlandzement, Anhydrit, Gips usw.) und dem Anwendungsgebiet (Fließbeton, Anhydritestrich, Gipskartonplattenerzeugung etc.) richtet.

Die wäßrigen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Copolymeren weisen aufgrund des Wechsels von hydrophilen und hydrophoben Gruppen in der makromolekularen Struktur einen Trübungspunkt auf, der bevorzugt zwischen 20 und 80 °C liegt und vorzugsweise durch den Anteil des Strukturelements c) beliebig gesteuert werden kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, daß man 10 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 9 bis 89 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers und 0,1 bis 10 Mol-% einer vinyllischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert. Als ungesättigtes Carbonsäurederivat, welches zu den Baugruppen der Formel Ia bzw. Ib führt, werden vorzugsweise Maleinsäure, Maleinsäuremonoester, Maleinsäuremonoamide, Maleinsäureureide, Maleinsäureimide sowie Maleinsäureanhydrid aber auch Fumarsäure eingesetzt.

Aufgrund ihrer hydrolytischen Stabilität in wäßrigen Zubereitungen werden besonders bevorzugt Copolymere auf Basis von Maleinsäure, Maleinsäuremonoamiden und -ureiden verwendet. Anstelle der Maleinsäure oder Fumarsäure können auch deren ein- oder zweiwertige Metallsalze, vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalze, deren Ammoniumsalze oder deren Salze mit einem organischen Aminrest verwendet werden. Als Maleinsäuremonoester wird vor allem ein Esterderivat eingesetzt, dessen alkoholische Komponente ein Polyalkylenglykol-Derivat der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^1$, wobei $\text{R}^1 = \text{H}$, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest (linear oder verzweigt) mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sowie $m = 2$ bis 4 und $n = 0$ bis 100 bedeuten.

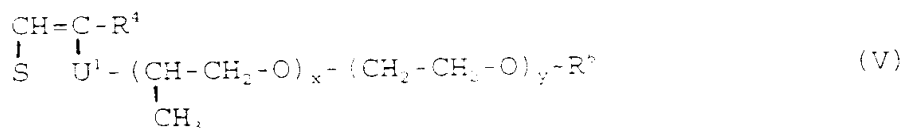
Die bevorzugten Substituenten am Arylrest sind Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. Im Falle der Malein- oder Fumarsäuremonoamide sind die Reste R^2 der Gruppierung $-\text{NR}^2_2$ mit R^1 identisch. Die ungesättigten Dicarbonsäure-Derivate werden vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 55 Mol-% verwendet.

Die zweite erfindungswesentliche Komponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren stellt ein Oxyalkylenglykol-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 40 bis 55 Mol-% eingesetzt wird. Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern entsprechend der Formel IV

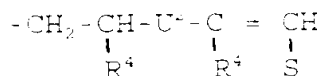


bedeuten $\text{R}^3 = \text{H}$ oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen und $p = 0$ bis 3. R^1 , m und n besitzen die bereits oben genannte Bedeutung. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die Verwendung von Polyethylenglykolmonovinylether ($p = 0$ und $m = 2$) erwiesen, wobei n vorzugsweise Werte zwischen 2 und 15 besitzt.

Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppen c) wird vorzugsweise 1 bis 5 Mol-% einer vinyllischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Ester-Verbindung eingesetzt. Als bevorzugte vinyllische Polyalkylenglykol-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel V verwendet.



wobei S vorzugsweise -H oder COOM_a und $\text{U}^1 = -\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2\text{O}-$ sein können, d.h. es handelt sich um die Säureamid-, Vinyl- oder Allylether der entsprechenden Polypropylenglykol- bzw. Polypropylenglykol-Polyethylen-glykol-Derivate. Die Werte für x sind 1 bis 150 und für $y = 0$ bis 15. R^5 kann entweder wiederum R^1 sein oder



bedeuten, wobei

$\text{U}^2 = -\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ sowie $-\text{OCH}_2-$ und S = $-\text{COOM}_a$ und vorzugsweise -H ist.

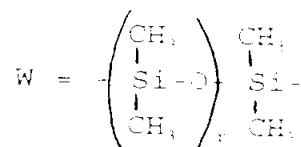
Im Falle von $R^5 = R^1$ und R^1 vorzugsweise H handelt es sich um die Polypropylenglykol(-Polyethylenglykol)-Monamide bzw. Ether der entsprechenden Acryl- ($S = H$, $R^4 = H$), Methacryl- ($S = H$, $R^4 = CH_3$) oder Maleinsäure- ($S = COOM_3$, $R^4 = H$)-Derivate. Beispiele für solche Monomere sind Maleinsäure-N-(methylpolypropylenglykol-)monoamid, Maleinsäure-N-(methoxy-polypropylenglykol-polyethylenglykol-)monoamid, Polypropylenglykolvinyether und Polypropylenglykolallylether.

Im Falle von $R^5 \neq R^1$ handelt es sich um bifunktionelle Vinylverbindungen, deren Polypropylenglykol(-Polyethylenglykol)-Derivate über Amid- oder Ethergruppen ($-O-$ bzw. $-OCH_2-$) miteinander verbunden sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure, Polypropylenglykoldiacrylamid, Polypropylenglykoldimethacrylamid, Polypropylenglykoldivinyether, Polypropylenglykoldiallylether.

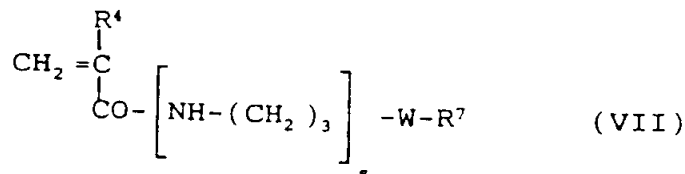
Als bevorzugte vinyliche Polysiloxan-Verbindung werden Derivate entsprechend der Formel VI verwendet,



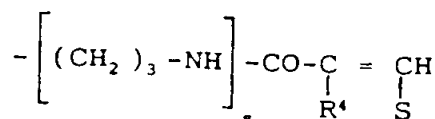
wobei $R^4 = -H$ und CH_3 ,



und $r = 2$ bis 100 und R^7 bevorzugt $= R^1$ ist. Beispiele für solche Monomere sind Monovinylpolydimethylsiloxane. Als weitere vinyliche Polysiloxan-Verbindung kommen Derivate entsprechend der Formel VII in Frage,



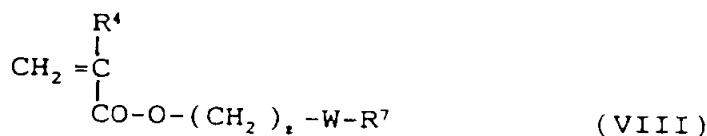
wobei $s = 1$ oder 2 sein kann, R^4 und W die oben genannte Bedeutung besitzen und R^7 entweder $= R^1$ oder aber



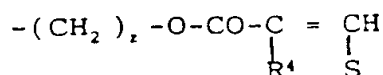
sein kann und S vorzugsweise Wasserstoff darstellt.

Beispiele für solche Monomere mit einer Vinylfunktion ($R^7 = R^1$) sind Polydimethylsiloxanpropylmaleinamidsäure oder Polydimethylsiloxandipropylaminomaleinamidsäure. Im Falle von $R^7 \neq R^1$ handelt es sich um Divinylverbindungen wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(propylmaleinamidsäure) oder Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure).

Als weitere vinyliche Polysiloxan-Verbindung kommt ein bevorzugtes Derivat entsprechend der Formel VIII in Frage,



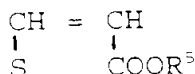
wobei z 0 bis 4 sein kann und R^4 bzw. W die oben genannte Bedeutung besitzen. R^7 kann entweder R^1 oder aber



sein, wobei S bevorzugt Wasserstoff bedeutet. Beispiele für solche monovinylischen Verbindungen ($R^7 = R^1$) sind Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-(1-propyl-3-methacrylat).

Im Falle von $R^7 \neq R^1$ handelt es sich um Divinylverbindungen, wie z. B. Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-acrylat) oder Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat).

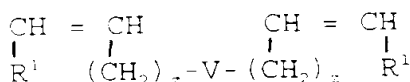
Als vinylische Esterverbindung im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Derivate entsprechend der Formel IX eingesetzt.



(IX)

wobei S = $COOM_a$ oder $-COOR^5$ bedeuten und R^5 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen sowie ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen sein kann. a und M besitzen die oben genannte Bedeutung. Beispiele für solche Esterverbindungen sind Di-n-butylmaleinat bzw. -fumarat oder Mono-n-butylmaleinat- bzw. -fumarat.

Desweiteren können auch Verbindungen entsprechend der Formel X eingesetzt werden.



(X)

wobei z wiederum 0 bis 4 sein kann und R^1 die bereits bekannte Bedeutung besitzt. V kann hierbei W (also eine Polydimethylsiloxan-Gruppierung) sein, was einer Dialkenylpolydimethylsiloxan-Verbindung, wie z. B. Divinylpolydimethylsiloxan, entspricht. Alternativ hierzu kann V auch $-O-CO-C_6H_4-CO-O-$ sein. Diese Verbindungen stellen Dialkenylphthalsäure-Derivate dar. Ein typisches Beispiel für solche Phthalsäure-Derivate ist Diallylphthalat.

Die Molekulargewichte der Verbindungen, welche die Baugruppe c) bilden, können in weiten Grenzen variiert werden und liegen vorzugsweise zwischen 150 und 10000.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II und III eines Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivates einpolymerisiert. Als monomeres Vinylderivat findet bevorzugt Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat Verwendung, als monomeres Acrylsäurederivat wird bevorzugt Acrylsäure oder Methacrylat eingesetzt, während als monomere Methacrylsäure-Derivate schließlich bevorzugt Methacrylsäuremethylemethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat herangezogen werden.

Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung können nach den üblichen Methoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß man erfindungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wäßriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

Wird das Verfahren in wäßriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100°C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wäßrigen Lösung vorzugsweise auf 30 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die radikalische Polymerisation hierbei im sauren pH-Bereich durchgeführt werden, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei auf die herkömmlichen Initiatoren wie H_2O_2 zurückgegriffen werden kann, ohne daß es zu einer befürchteten Etherspaltung kommt, wodurch die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt würden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, daß das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat in teilneutralisierter Form in wäßriger Lösung, bevorzugt zusammen mit dem Polymerisationsinitiator, vorgelegt wird und die übrigen Monomere zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht ist.

Separat zugegeben werden die Polymerisations-Hilfsmittel, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken können, so daß die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat als auch der Radi-

kalbildner in separaten oder gemeinsamen Zulaufen der Reaktorvorlage zudosiert werden, wodurch das Problem der Wärmeabfuhr in idealer Weise gelöst werden kann.

Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und sonstiger Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist relativ unproblematisch, d. h. als Initiatoren kommen die üblichen Radikalspender zum Einsatz, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Natriumperoxid, 2,2'-Azobis-(2-amidino-propan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril) usw. Kommen Redoxsysteme zum Einsatz, so werden oben genannte Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfonat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumhypophosphit, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere ist die Tatsache, daß sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C erfolgen kann. Diese Variante kann aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann angewendet werden, wenn die erfindungsgemäßen Copolymeren in wasserfreier Form direkt ihrer erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des Wassers bspw. durch Sprühtrocknung entfallen kann.

Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen, insbesondere auf Basis von anorganischen Bindemitteln, wie z. B. Zement, Kalk und Gips. Hierbei werden sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels, eingesetzt. Die Copolymere besitzen hierbei eine ausgezeichnete und langanhaltende verflüssigende Wirkung, ohne hohe Anteile von Luftporen in die entsprechende Bindemittelmischung einzuführen und ohne hierbei Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs hinnehmen zu müssen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und zwei Anschlüssen für separate Zulaufe wurden 270 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 32,7 g (0,334 Mol) Maleinsäureanhydrid und 25,0 g 50 %ige wäßrige Natronlauge zugesetzt, wobei die Temperatur durch Kühlen unter 30 °C gehalten wurde. Anschließend wurden 100 mg Eisensulfat-Heptahydrat sowie 18,5 g 30 %iges Wasserstoffperoxid unter Rühren zugegeben und aus separaten Zulaufgefäßen eine Lösung aus 5,1 g Natriumhydroxymethansulfonat-Dihydrat und 12,5 g Wasser (Zulauf 1) einerseits über 75 Minuten und eine Lösung aus 155 g (0,310 Mol) Methylpolyethylenglykol-monovinylether (MW 500) und 12,1 g (0,006 Mol) Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000) (Zulauf 2) andererseits über 60 Minuten zugegeben.

Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 35 °C gerührt und das Reaktionsgemisch auf 25 °C abgekühlt. Durch Zugabe von 56,3 g 20 %ige wäßrige Natronlauge wurde ein pH-Wert von 7,60 eingestellt. Es wurden 583 g einer gelb gefärbten, trüben wäßrigen Zubereitung erhalten, die einen Feststoffgehalt von 37,4 Gew.-% aufwies.

Beispiel 2

Es wurde - wie unter Beispiel 1 beschrieben - verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung des Vinyl ether-Zulaufs (Zulauf 2):

155,0 g (0,310 Mol)	Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500)
7,4 g (0,001 Mol)	Polydimethylsiloxan-bis-(dipropylaminomaleinamidsäure) (MW 5400)

Das Reaktionsgemisch wies nach beendeter Zugabe einen pH-Wert von 5,02 auf und wurde anschließend mit 20 %iger wäßriger Natronlauge (58,3 g) neutralisiert. Im Endprodukt wurden 35,5 Gew.-% Feststoff gefunden.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt mit folgenden Bestandteilen des Zulaufs 2:

116,0 g (0,232 Mol)	Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500)
9,1 g (0,0875 Mol)	Styrol
5,2 g (0,0026 Mol)	Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000)

Das nach der Neutralisation mit 20 %iger Natronlauge erhaltene, wasserdispergierte Reaktionsprodukt war frei von restmonomerem Styrol und wies einen Feststoffgehalt von 33,7 Gew.-% auf.

Beispiel 4

In dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor wurden 160 g Wasser und 55,2 g (0,175 Mol) N-(4-Sulfophenyl)maleinsäuremonoamid-Dinatriumsalz vorgelegt. Unter Rühren wurden nacheinander 1,5 g (0,015 Mol) Maleinsäureanhydrid, 50 mg Eisensulfat-Heptahydrat und 9,3 g 30 %iges Wasserstoffperoxid zugegeben. Nach Einstellung einer Reaktionstemperatur von 26 °C wurden aus separaten Zulaufen eine Lösung von 2,6 g Natriumhydroxymethansulfonat-Dihydrat in 6,3 g Wasser über einen Zeitraum von 75 Minuten und eine Mischung aus 77 g (0,154 Mol) Methylpolyethylenglykol-monovinylether (MW 500) und 2,5 g (0,001 Mol) Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000) über einen Zeitraum von 60 Minuten zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 35 °C gerührt, auf 25 °C abgekühlt und durch Zugabe von 9,59 g 20 %ige Natronlauge ein pH-Wert von 7,50 eingestellt.

Es wurden 591 g einer dunklen, getrübbten Mischung mit einem Feststoffgehalt von 37,5 Gew.-% erhalten.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle von Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000) im Zulauf 1 ein Umsetzungsprodukt von Polymethoxypropylenoxid-block-ethylenoxid-block-propylenglykolamin (32 PO + 3 EO) des mittleren Molekulargewichts von 2 000 g/Mol mit Maleinsäureanhydrid in einer Menge von 3,5 g (0,0018 Mol) eingesetzt (Feststoffanteil des Endproduktes: 36,4 Gew.-%, Auswaage: 591 g).

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde mit einem Umsetzungsprodukt aus einem monofunktionellen Ethylenglykol/Propylenglykolamin (9 PO + 1 EO) des mittleren Molekulargewichtes von 600 g/Mol mit Maleinsäureanhydrid wiederholt. Das hellbraun gefärbte Endprodukt wies einen Feststoffanteil von 36,2 Gew.-% auf.

Beispiel 7

Es wurde analog der im Beispiel 1 beschriebenen Umsetzung verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung von Zulauf 2:

155,0 g (0,310 Mol)	Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500)
1,6 g (0,016 Mol)	Maleinsäureanhydrid
5,6 g (0,025 Mol)	Maleinsäuredi-n-butylester

Nach der Neutralisation verblieben 590 g einer gelblich gefärbten, leicht getrübbten wäßrigen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 36,5 Gew.-%.

Beispiel 8

Beispiel 7 wurde mit 5,6 g (0,023 Mol) Phthalsäurediallylester wiederholt, welches anstelle des dort verwendeten Maleinsäuredi-n-butylesters eingesetzt wurde. Erhalten wurden 595 g einer stark getrübbten Emulsion des Copolymerisats mit einem Feststoffgehalt von 36,5 Gew.-%.

Beispiel 9

Ein Copolymer wurde aus

18,2 g (0,186 Mol)	Maleinsäureanhydrid
92,7 g (0,169 Mol)	Polyethylenglykol-monoallylether (MW 550)
und 4,0 g (0,002 Mol)	Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000)

in wäßriger Lösung hergestellt. Im Gegensatz zu der in den Beispielen 1 bis 8 beschriebenen Verfahrensweise wurde der Oxyalkylenalkenylether vollständig vorgelegt und nicht wie dort zudosiert. Das braune getrübbte Endprodukt enthielt 29,4 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 10

Ein Copolymer aus

18,2 g (0,186 Mol) Maleinsäureanhydrid
 46,4 g (0,084 Mol) Polyethylenglykol-monoallylether (MW 550)
 4,0 g (0,002 Mol) Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000)
 und 8,8 g (0,084 Mol) Styrol

wurde in wäßriger Lösung analog Beispiel 9 hergestellt. Erhalten wurde eine gelbe wäßrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 31,7 Gew.-%

Beispiel 11

Ein Copolymer wurde aus

150,0 g (0,300 Mol) Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500)
 32,7 g (0,334 Mol) Maleinsäureanhydrid
 5,5 g (0,005 Mol) Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-methacrylat) (MW 1100)

synthetisiert nach einer lösemittelfreien Variante mit Azo-diisobuttersäurenitril als Initiator. Das Produkt fiel in Form einer hochviskosen getrühten Schmelze an, wurde durch Zugabe von 245 g Wasser verdünnt und mit 74,6 g 20 %iger wäßriger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,40 eingestellt. Es resultierte eine dunkelbraune wäßrige Lösung, die einen Feststoffgehalt von 37,7 Gew.-% aufwies.

Beispiel 12

Nach einer lösemittelfreien Variante gemäß Beispiel 11 wurde ein Copolymerisat aus

150,0 g (0,300 Mol) Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500)
 und 32,7 g (0,334 Mol) Maleinsäureanhydrid

hergestellt, welches in einer polymeranalogen Umsetzung mit

9,1 g (0,005 Mol) Polymethoxypropylen-block-ethylen-block-propylen-glykolamin (32 PO + 3 EO) (MW 2000)

bei 90 °C umgesetzt wurde.

Nachdem das Produkt mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert worden war, verblieb eine dunkelrot gefärbte trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 39,0 Gew.-%.

Beispiel 13

Beispiel 12 wurde wiederholt mit

9,1 g (0,015 Mol) eines aminterminierten monofunktionellen Blockcopolymerisats aus 9 PO-Einheiten und einer EO-Einheit (M = 600 g/Mol)

Der Feststoffanteil der erhaltenen rotbraunen trüben Lösung betrug 38,7 Gew.-%.

Beispiel 14

Anstelle des Blockcopolymerisats in Beispiel 12 wurden 9,1 g (0,005 Mol) eines difunktionellen Polyoxypropylen-glykol-amins (MW 2000) verwendet. Das tiefbraun gefärbte Endprodukt enthielt 39,6 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 15

In einer lösemittelfreien Variante wurden

116,9 g (0,334 Mol) Methylpolyethylenglykolmonoallylether (MW 350)
 32,7 g (0,334 Mol) Maleinsäureanhydrid

bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C nach einem Zulaufverfahren polymerisiert und im Anschluß daran nachträglich bei 95 °C mit 2,5 g (0,0025 Mol) Polydimethylsiloxan-bis-(1-propyl-3-amin) (MW 1000) umgesetzt. Es resultierte

eine goldgelbe Polymerschmelze, die nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert wurde. In der hellgelben wäßrigen Lösung des Endproduktes wurden 35,2 Gew.-% Feststoff gefunden

Vergleichsbeispiel 1

Käufliches Betonfließmittel Melment L 10 (SKW Trostberg AG) auf der Basis eines sulfonierten Melamin-Formaled-hyd-Polykondensates.

Vergleichsbeispiel 2

Kommerziell erhältlicher Superverflüssiger LOMAR D (Henkel KGaA) für hydraulische Bindemittel enthaltende Baustoffmischungen auf der Basis eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensationsproduktes.

Vergleichsbeispiel 3

Handelsübliches Copolymerisat Narlex LD 36 V (National Starch & Chemical Ltd.) auf Basis eines Copolymerisats aus Acrylsäure/Acrylsäurehydroxyalkylester.

Vergleichsbeispiel 4

Maleinsäuremonoester-Styrol-Copolymerisat mit der Handelsbezeichnung POZZOLITH 330 N (MBT Sandoz AG)

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch ohne die dort verwendete Polypropylenglykol-bis-maleinamidsäure (MW 2000).

Die wäßrigen Copolymerisat-Zubereitungen wurden einer vergleichenden Testung als Fließmittel für zementhaltige Feststoffsuspensionen unterzogen, um ihre gegenüber herkömmlichen Fließmitteln verbesserten Eigenschaften nachzuweisen.

Anwendungsbeispiel 1

900 g Portlandzement PZ 35 Kiefersfelden wurden mit 1 350 g Normensand (Grobanteil : Feinanteil = 2 : 1) und 405 g Wasser (Wasser-Zement-Verhältnis = 0,45), welches die erfindungsgemäßen bzw. die Vergleichsprodukte in gelöster Form enthielt, normgerecht angerührt. In Abhängigkeit von der Wirksamkeit der einzelnen Produkte wurde die Dosierung so gewählt, daß vergleichbare Konsistenzen resultierten.

Die Fließmaße der Zementmörtel wurden über einen Zeitraum von 60 Minuten ermittelt. Hierzu wurde eine Edelstahl-Fließrinne von 80 cm Länge mit Einfülltrichter (1 000 ml Füllmenge) verwendet.

Die verflüssigende Wirkung eines Fließmittels ist umso besser, je größer die Wegstrecke ist, die von einer konstanten Frischmörtelmenge innerhalb eines Zeitraums von 120 Sekunden nach Öffnen des gefüllten Trichters zurückgelegt wird. Gleichzeitig wurde von den hergestellten Baustoffmischungen eine Bestimmung des Luftgehaltes durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Testung sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Zusatzmittel	Feststoff [Gew.-%]	Dosierung [Gew.-% ¹⁾]	Fließmaß in mm nach			Luft [Vol.-%]
			10 min	30 min	60 min	
Bsp. 1	37,4	0,20	540	540	540	2,9
Bsp. 2	35,5	0,20	590	600	600	3,7
Bsp. 3	33,7	0,20	570	560	530	3,0
Bsp. 4	37,6	0,20	510	470	460	3,0
Bsp. 5	36,4	0,20	560	560	550	3,4
Bsp. 6	36,2	0,20	570	560	560	3,6
Bsp. 7	36,5	0,20	620	620	610	3,4
Bsp. 8	36,5	0,20	600	620	600	4,3
Bsp. 9	29,4	0,25	560	560	560	3,0
Bsp. 10	31,7	0,25	560	520	500	3,0
Bsp. 11	37,7	0,20	600	680	700	3,5
Bsp. 12	39,0	0,20	650	660	660	2,9
Bsp. 13	38,7	0,20	630	630	630	2,9
Bsp. 14	39,6	0,20	600	600	600	3,2
Bsp. 15	35,2	0,20	570	570	560	4,2
Vgl. 1	40,5	0,50	340	220	190	1,8
Vgl. 2	37,0	0,50	570	520	410	3,7
Vgl. 4	33,3	0,25	580	520	490	2,9
Vgl. 5	35,8	0,20	580	590	590	10,9
W/Z = 0,45						

¹⁾ bezogen auf Zementgehalt PZ 35 Kiefernfelden

Anwendungsbeispiel 2

Normgemäß wurden in einem Betonzwangsmischer 5,3 kg Portlandzement (PZ 35 Kiefernfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm) und 2,65 kg Wasser (abzüglich des Wassers aus dem Zusatzmittel) vermischt. Die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen bzw. der Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 30 Minuten nach Zugabe der Fließmittel erfolgte die Bestimmung des Ausbreitmaßes nach DIN 1048 (Doppelbestimmungen).

Im Anschluß an die Messung der Ausbreitmaße wurden Prüfkörper mit 15 x 15 x 15 cm Kantenlänge hergestellt und die Druckfestigkeit nach 24 Stunden sowie der Luftporenanteil bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt

Tabelle 2

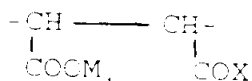
Betontestung nach DIN 1048						
Zusatzmittel	Dosierung [Gew.-% ¹⁾]	Ausbreitmaß in mm nach		Roh- dichte [kg/m ³]	Luft [Vol.-%]	24-h-Fes- tigkeit [N/mm ²]
		10 min.	30 min.			
Bsp. 1	0,24	560	500	2,48	2,0	9,6
Bsp. 2	0,22	575	515	2,46	2,8	7,8
Bsp. 3	0,24	555	495	2,47	2,4	8,8
Bsp. 4	0,26	550	545	2,49	1,6	9,6
Bsp. 5	0,22	560	510	2,47	2,5	9,4
Bsp. 6	0,22	570	500	2,46	2,7	9,0
Bsp. 7	0,23	575	495	2,45	3,2	8,3
Bsp. 8	0,25	575	500	2,49	1,8	7,9
Bsp. 9	0,26	555	520	2,46	2,8	7,7
Bsp. 10	0,26	550	500	2,47	2,6	9,3
Bsp. 11	0,21	585	520	2,45	3,4	9,8
Bsp. 12	0,20	580	525	2,48	2,0	10,5
Bsp. 13	0,20	580	530	2,49	1,5	9,9
Bsp. 14	0,21	575	515	2,47	2,5	9,4
Bsp. 15	0,20	540	550	2,45	3,3	6,4
Vgl. 1	0,46	545	455	2,50	1,1	14,5
Vgl. 2	0,37	540	385	2,50	1,5	16,4
Vgl. 3	0,23	540	435	2,46	2,8	10,6
Vgl. 5	0,24	555	485	2,35	7,1	5,0
W/Z = 0,50						

¹⁾ bezogen auf Zementgehalt PZ 35 Kiefernfelden

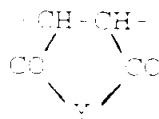
Patentansprüche

1. Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten bestehend aus

a) 10 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib



Ia



Ib

wobei M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, organischer Aminrest

a = 1, oder für den Fall, daß M ein zweiwertiges Metallkation ist, 1/2 ist,

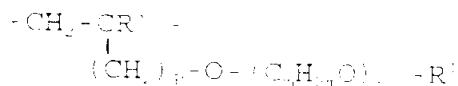
X = ebenfalls -OM_a oder

-O-(C_mH_{2m}O)_n- R¹ mit R¹ = H, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, m = 2 bis 4, n = 0 bis 100,

-NHR² und/oder -NR² mit R² = R¹ oder -CO-NH₂ sowie

Y = O, NR³ bedeuten

b) 1 bis 89 Mol-% Baugruppen der Formel II



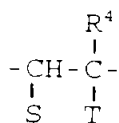
II

worin R³ = H, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen

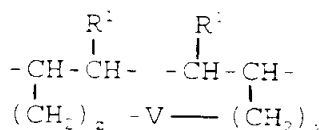
p = 0 bis 3

und R¹, m, n oben genannte Bedeutung besitzen sowie

c) 0,1 bis 10 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb



IIIa

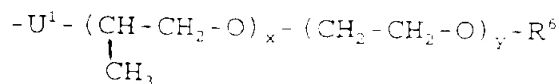


IIIb

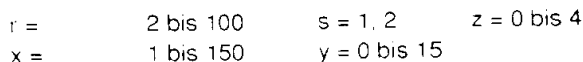
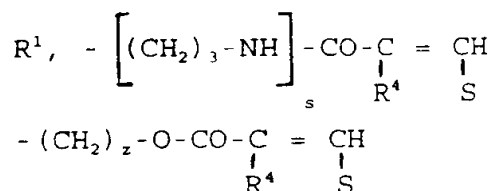
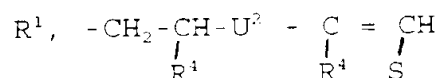
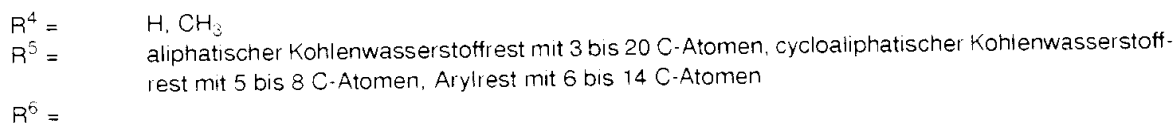
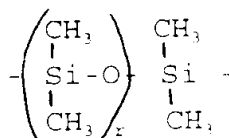
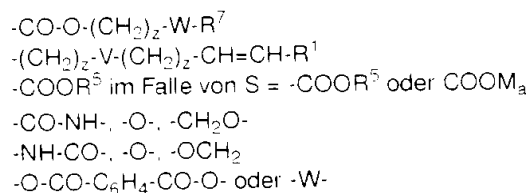
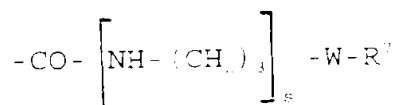
wobei

S = -H, -COOM_a, -COOR⁵

T =



-W-R⁷



bedeuten

2. Copolymere nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie aus 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 40 bis 55 Mol-% Baugruppen der Formel II und 1 bis 5 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder IIIb bestehen

3. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus der Gruppe Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen bedeutet

4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß im Falle von R^1 = Phenyl der Phenylrest noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäure-Gruppen substituiert ist
5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Formel II $p = 0$ und $m = 2$ bedeuten.
6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formeln I, II und III, Baugruppen enthalten, deren Monomere ein Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivat darstellen.
7. Copolymere nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als monomeres Vinylderivat Styrol, Ethylen, Propylen, Isobuten oder Vinylacetat enthalten.
8. Copolymere nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als monomeres Acrylsäure-Derivat Acrylsäure oder Methylacrylat enthalten.
9. Copolymere nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie als monomeres Methacrylsäure-Derivat Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat enthalten.
10. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 200000 aufweisen.
11. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß man 10 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 9 bis 89 Mol-% eines Oxyalkylenglykolalkenylethers und 0,1 bis 10 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß man 40 bis 55 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 40 bis 55 Mol-% eines Oxyalkylenglykolalkenylethers und 1 bis 5 Mol-% einer vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindung einsetzt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II und III eines Vinyl-, Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Derivates copolymerisiert
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C durchführt.
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konzentration der Monomere in der wäßrigen Lösung 30 bis 50 Gew.-% beträgt
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,

daß man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150 °C durchführt.

17. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen auf Basis von anorganischen Bindemitteln, insbesondere Zement, Kalk, Gips.

18. Verwendung der Copolymere nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels, eingesetzt werden.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 736 553 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3
07.01.1998 Patentblatt 1998 02

(51) Int. Cl.⁶ **C08F 222/06**, C08F 222/40,
C08F 222/20, C08F 216/14,
C04B 24/26

(43) Veröffentlichungstag A2:
09.10.1996 Patentblatt 1996 41

(21) Anmeldenummer: 96105446.7

(22) Anmeldetag: 04.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
SI

(30) Priorität: 07.04.1995 DE 19513126

(71) Anmelder
SKW Trostberg
Aktiengesellschaft
83308 Trostberg (DE)

(72) Erfinder:
• **ALbrecht, Gerhard, Dr.**
83308 Trostberg (DE)
• **Weichmann, Josef, Dr.**
84568 Pleiskirchen (DE)
• **Penkner, Johann**
83342 Tacherting (DE)
• **Kern, Alfred, Dr.**
84558 Kirchweidach (DE)

(74) Vertreter:
Böhm, Brigitte, Dipl.-Chem. Dr. et al
Kopernikusstrasse 9
81679 Munich (DE)

(54) **Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenyl-ethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten**

(57) Es werden Copolymere auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten sowie vinylischen Polyalkylenglykol-, Polysiloxan- oder Esterverbindungen beschrieben sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement. Die Copolymere besitzen eine ausgezeichnete und lang anhaltende verflüssigende Wirkung, ohne hohe Anteile von Luftporen in die entsprechende Bindemittelmischung einzuführen und ohne hierbei Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs hinnehmen zu müssen.

EP 0 736 553 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 5446

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP 0 560 602 A (GRACE W R & CO) 15. September 1993 * Seite 10, Tabelle 3 * * Ansprüche 1,8,12 *	1-18	C08F222/06 C08F222/40 C08F222/20 C08F216/14 C04B24/26
Y	DE 41 42 388 A (SANDOZ AG) 2. Juli 1992 * Seite 3, Zeile 47-55; Beispiele * * Anspruch 1 *	1-18	
A	EP 0 610 699 A (CHEMIE LINZ GMBH; HOLDERCHEM HOLDING AG (CH)) 17. August 1994 * Seite 7, Zeile 3-42; Anspruch 1 *	1,11-13, 17,18	
A	US 5 162 402 A (OGAWA HIDEO ET AL) 10. November 1992 * Ansprüche 1,8 *	1,17,18	
A	DE 40 34 708 A (SANDOZ AG) 8. Mai 1991 * Seite 3, Zeile 23-28; Tabelle 1 * * Anspruch 1 *	1,17,18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C04B C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
DEN HAAG		23. Oktober 1997	Rodriguez, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<input type="checkbox"/> der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze <input type="checkbox"/> älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist <input type="checkbox"/> in der Anmeldung angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> aus anderen Gründen angeführtes Dokument <input checked="" type="checkbox"/> Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument	
<input checked="" type="checkbox"/> von besonderer Bedeutung allein betrachtet <input checked="" type="checkbox"/> von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie <input type="checkbox"/> technologischer Hintergrund <input type="checkbox"/> mündliche Offenbarung <input type="checkbox"/> Zwischenliteratur			

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 894 811 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.02.1999 Patentblatt 1999/05

(51) Int. Cl.⁸ **C08F 222/00**, C08F 216/14,
C04B 24/26, C08F 222/20

(21) Anmeldenummer: 98114350.6

(22) Anmeldetag: 30.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 01.08.1997 DE 19733429

(71) Anmelder:
SKW Trostberg
Aktiengesellschaft
83308 Trostberg (DE)

(72) Erfinder:
• **Albrecht, Gerhard, Dr.**
83342 Tacherting (DE)
• **Leitner, Hubert**
8967 Haus Ennstal (AT)
• **Weichmann, Josef, Dr.**
84568 Pleiskirchen (DE)
• **Kern, Alfred, Dr.**
84558 Kirchweidach (DE)

(74) Vertreter:
Weiss, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr. et al
Postfach 86 08 20
81635 München (DE)

(54) **Copolymere auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylen-glykol-Alkenylethern**

(57) Es werden Copolymere auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten, Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, ungesättigten Dicarbonsäureimiden und/oder -amiden sowie vinyllischen Monomeren beschrieben und deren Verwendung als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement. Die Copolymere zeigen auch in Betonmischungen mit extrem niedrigen Wasseranteilen eine hervorragende verflüssigende Wirkung und verzögern auch bei hoher Dosierung den Erhärtungsprozeß nicht.

EP 0 894 811 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymere als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement, zur Verbesserung der Eigenschaften daraus hergestellter Baustoffe im Verarbeitungsprozeß und im erhärteten Zustand.

[0002] Es ist bekannt, daß man wäßrigen Aufschlämmungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talkum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d.h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln zusetzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezielt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

[0003] Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydratations- bzw. Erhärtungsprozeß notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlraumanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

[0004] Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren oder/und die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im allgemeinen als Wasserreduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkyl-naphthalinsulfonsäuren (vgl. EP-A 214 412) bzw. Sulfonsäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharze (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

[0005] Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, daß ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons, beispielsweise durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

[0006] Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrocknung, Anhydritfließestrich-Anwendungen, Betonfertigteilherstellung), wo es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenden toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, statt dessen formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol, beispielsweise entsprechend der EP-A 306 449, zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über einen ausreichend langen Zeitraum aufrecht erhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wäßrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

[0007] Dieses Problem tritt bei polymeren Fließmitteln betehend aus Copolymeren mit Maleinsäuremonoester-, Maleinsäureamid- bzw. -imid-Strukturen sowie Vinylmonomeren gemäß der EP-A 610 699 nicht auf. Jedoch weisen diese Produkte den Nachteil auf, daß sie unerwünscht hohe Anteile von Luftporen einführen, woraus eine reduzierte Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs resultiert. Um die für die vorgesehene Verwendung der Copolymere erforderliche optimale Kettenlänge einzustellen, ist außerdem der Einsatz von Molekulargewichtsreglern wie n- und tert.-Dodecylmercaptan bzw. Diisopropylxanthogendisulfit unverzichtbar. Die Verwendung dieser Verbindungen bei der Herstellung der oben genannten Fließmittel ist jedoch mit sehr starken Geruchsbelästigungen verbunden.

[0008] Das Problem der Einführung unerwünscht hoher Anteile an Luftporen wird bei den in der EP-A 736 553 beschriebenen Copolymeren auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten durch hydrophobe Strukturelemente basierend auf Polydimethylsiloxan, Polypropylenglykol-haltigen (Block-)Polymeren oder/und Dicarbonsäureestern behoben. Darüber hinaus ist der Einsatz geruchsbelästigender Molekulargewichtsregler zur Herstellung der Produkte nicht erforderlich. Jedoch weisen derartige Copolymere, ebenso wie die in der EP-A 610 699 beschriebenen, insbesondere dort nicht die optimalen Eigenschaften auf, wo mit geringstmöglichem Wasseranteil ein besonders dicht gefügter und daher hochfester und hochbeständiger Beton erzeugt werden soll, nämlich in dem zukunftsstrahlenden und innovativen Feld des Hochleistungsbetonbaus.

[0009] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Polymerverbindungen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweisen, sondern in möglichst geringer Dosierung die Verarbeitbarkeit von hochkonzentrierten Baustoffmischungen praxisgerecht lange aufrechterhalten, ohne den Erhärtungsprozeß zu verzögern und ohne ein Übermaß an Luftporen einzuführen, wobei gleichzeitig auf den Einsatz geruchsbelästigender Stoffe beim Herstellverfahren verzichtet werden kann.

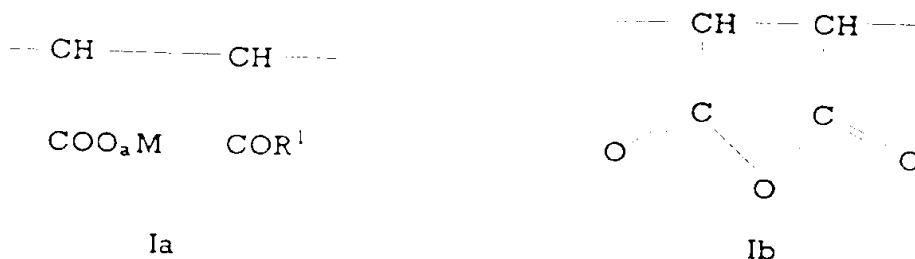
[0010] Diese Aufgabe wurde durch Copolymere gemäß Anspruch 1 gelöst. Es hat sich nämlich überraschenderweise

gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Produkte auf der Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern wäßrigen Baustoffmischungen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften verleihen, ohne die Eigenschaften des Baustoffs im erhärteten Zustand negativ zu beeinflussen.

[0011] Besonders überraschend war die Tatsache, daß die erfindungsgemäßen Copolymere auch in Betonmischungen mit extrem niedrigen Wasseranteilen eine hervorragende verflüssigende Wirkung zeigen und auch bei hoher Dosierung den Erhärtungsprozeß nicht verzögern.

[0012] Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung bestehen aus mindestens vier Baugruppen a), b), c) und d).

[0013] Die erste Baugruppe a) stellt ein Dicarbonsäure-Derivat entsprechend der Formel Ia und/oder Ib dar:



mit folgender Bedeutung für a, M und R¹:

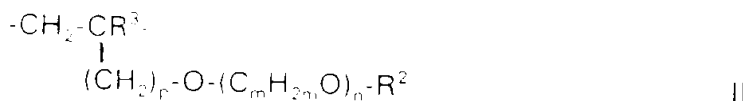
M bedeutet jeweils unabhängig Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion oder einen organischen Aminrest, wobei als organische Aminreste vorzugsweise substituierte Ammonium-Gruppen eingesetzt werden, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁ bis C₂₀-Alkylaminen, C₁ bis C₂₀-Alkanolaminen, C₅ bis C₈-Cycloalkylaminen und C₅ bis C₁₄-Arylaminen. Beispiele für die entsprechenden Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)Form.

a = 1/2 oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein- oder zweiwertiges Kation handelt.

R¹ kann ebenfalls O_aM, vorzugsweise aber -O-(C_mH_{2m}O)_n-R² bedeuten, wobei R² H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen und m 2 bis 4 sowie n 1 bis 200 sein kann. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, bevorzugte Arylreste sind Phenyl- oder Naphthylreste, die beispielsweise durch C₁-C₄-Alkylreste und insbesondere durch Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

[0014] Anstelle des oder neben dem Dicarbonsäure-Derivat gemäß Formel Ia kann die Baugruppe a) (Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend Formel Ib vorliegen.

[0015] Die zweite Baugruppe b) entspricht der Formel II:

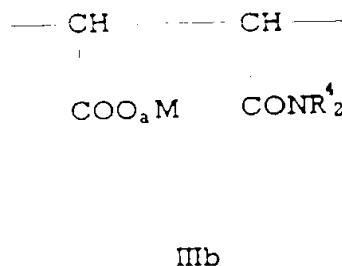
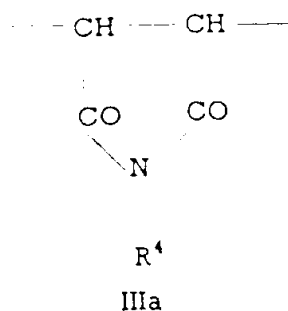


und leitet sich von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern ab, in der m, n und R² die oben bezeichneten Bedeutungen besitzen. R³ bedeutet wiederum Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann. p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen.

[0016] Gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bedeuten in den Formeln Ia und II m 2 oder/und 3, so daß es sich um Polyalkylenoxid-Gruppen handelt, die sich von Polyethylenoxid oder/und Polypropylenoxid ableiten. In einer

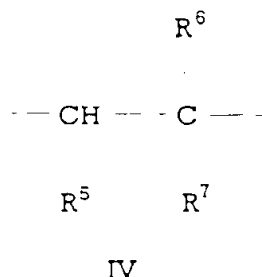
weiterhin bevorzugten Ausführungsform bedeutet p in Formel II 0 oder 1, d.h. es handelt sich um Vinyl- oder/und Allylpolylalkoxylate.

[0017] Die dritte Baugruppe entspricht der Formel IIIa oder/und IIIb



wobei a und M die obigen Bedeutungen haben und R^4 jeweils unabhängig Wasserstoff, ein aliphatischer gegebenenfalls mit Hydroxyl-Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen ist, in welchem ein oder mehrere H-Atome beispielsweise durch die Strukturelemente $-\text{COO}_a\text{M}_1$, $-(\text{SO}_3)_a\text{M}$ oder/und $-(\text{PO}_3)_a\text{M}_2$ substituiert sein können, wobei a und M die obengenannten Bedeutungen besitzen. Außerdem kann R^4 für die Reste $-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$ und $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}^2$ stehen mit den oben genannten Bedeutungen für m, n und R^2 .

[0018] Die vierte Baugruppe d) entspricht der Formel IV



wobei R^5 jeweils unabhängig Wasserstoff oder eine Methyl- oder Methylengruppe ist, die gegebenenfalls substituiert sein kann und unter Einbeziehung von R^7 einen oder mehrere 5- bis 8-gliedrige Ringe (beispielsweise einen Indenring) bildet, R^6 Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe ist und R^7 jeweils unabhängig Wasserstoff, ein C_1 bis C_{20} -Alkyl-, ein C_5 bis C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 bis C_{14} -Arylrest ist, der gegebenenfalls substituiert sein kann. Daneben kann R^7 für die Gruppen $-\text{O}-\text{COR}^4$, $-\text{OR}^4$, $-\text{COOR}^4$ mit der oben angegebenen Bedeutung für R^4 stehen.

[0019] Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Copolymere 1,0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia oder/und Ib 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder/und IIIb sowie 1,0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel IV enthalten.

[0020] Vorzugsweise bestehen diese Copolymere aus 30 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel Ia oder/und Ib, 10 bis 40 Mol-% Baugruppen der Formel II, 3 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder/und IIIb sowie 10 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel IV. Ein besonders bevorzugtes molares Verhältnis der Struktureinheiten (I+III) : (II+IV) liegt bei den erfindungsgemäßen Copolymeren bei ungefähr 1 : 1.

[0021] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Copolymere zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen I bis IV, Baugruppen auf der Basis von N-Vinylverbindungen, Vinyl- oder Allylsulfonsäuren sowie gegebenenfalls substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide.

[0022] Die Strukturelemente I bis IV können jeweils einheitliche Zusammensetzungen darstellen, sie können aber auch als Gemisch verschiedener Substanzen vorliegen. So kann z.B. n im Substituenten R^1 der Formel Ia sowie in der Formel II verschiedene Werte in ein und demselben Copolymer annehmen, was in einer besonders bevorzugten Ausführungsform dazu führt, daß sich lange und kurze Alkylenoxid-Sequenzen abwechseln, was besonders positive Eigen-

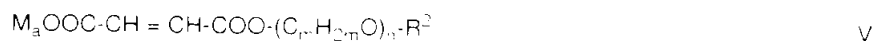
schaften auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Copolymere haben kann.

[0023] Die Anzahl der sich wiederholenden Strukturelemente a) bis d) in den erfindungsgemäßen Copolymeren ist nicht eingeschränkt, doch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, diese Anzahl so einzustellen, daß die Copolymere ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000 aufweisen, wobei sich die gewünschte Kettenlänge in erster Linie nach der Art des anorganischen Bindemittels (Portlandzement, Anhydrit, Gips usw.) und dem Anwendungsgebiet (Fließbeton, Anhydritestrich etc.) richtet.

[0024] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, daß man 1 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 0,5 bis 30 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,5 bis 80 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids oder -amids und 1,9 bis 90 Mol-% eines vinylischen Monomers vorzugsweise mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

[0025] So ist es möglich, die die Baugruppen Ia, IIIa und IIIb bildenden Monomere in vorgebildeter Form einzusetzen oder aber die genannten Strukturelemente während oder/und nach der Polymerisation durch polymeranaloge Umsetzungen aus der Vorstufe Ib zu bilden. Demgegenüber werden die Baugruppen II und IV in der Regel aus den entsprechenden vorgebildeten Monomeren im Prozeß der Polymerisation erzeugt.

[0026] Als ungesättigtes Dicarbonsäure-Derivat, welches zu Baugruppen der Formel Ia führt, werden vorzugsweise Maleinsäure, Fumarsäure, ein- oder zweiwertige Metallsalze dieser Dicarbonsäuren, wie das Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalz, Ammoniumsalze oder Salze mit einem organischen Aminrest eingesetzt. Als vorzugsweise verwendete Monomere, welche die Einheit Ia bilden, werden Polyalkylenglykolmonoester der oben genannten Säuren verwendet, welche die allgemeine Formel V



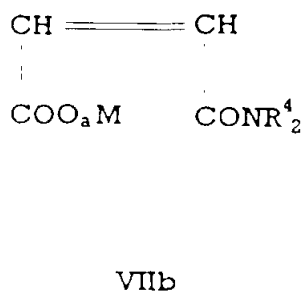
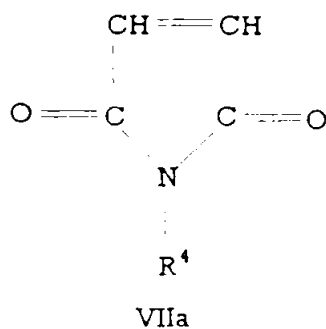
aufweisen, mit den bereits angegebenen Bedeutungen für a, m, n und R^2 . Die Struktureinheit Ib leitet sich von Maleinsäureanhydrid ab. Die ungesättigten Dicarbonsäure-Derivate, welche zu den Baugruppen der Formel Ia bzw. Ib führen, werden vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 60 Mol-% eingesetzt.

[0027] Die zweite erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe b) in die erfindungsgemäßen Copolymere stellt ein Oxyalkylenglykol-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 40 Mol-% eingesetzt wird. Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern entsprechend der Formel VI



weisen p, m, n, R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen auf. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die Verwendung von Methylpolyethylenglykolmonovinyl- und -allylethern zur Steuerung der Kettenlänge erwiesen ($p=0$ bzw. 1, $m=2$).

[0028] Als dritte erfindungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe c) werden vorzugsweise 3 bis 30 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids oder/und -amids eingesetzt. Die Struktureinheit III kann erfindungsgemäß hierbei sowohl als 5-gliedriges, vorzugsweise substituiertes, cyclisches Imid (IIIa), aber auch als offenkettiges Dicarbonsäuremonoamid eines primären oder/und sekundären Amins (IIIb) vorliegen. Diese Struktur kann bereits durch die Natur der entsprechenden Monomere entsprechend VII vorgegeben sein:



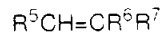
mit den oben angegebenen Bedeutungen für a, M und R^4 .

[0029] Beispiele für derartige Monomere sind N-Phenylmaleinimid, N-(2,6-Dimethylphenyl)-maleinimid, N-Hydroxyethylmaleinimid, N-(4-Sulfophenyl)-maleinimid (VIIa), N-Phenylmaleinsäuremonoamid, N-(4-Sulfophenyl)maleinsäuremonoamid, N-(3,6-Disulfonaphthyl-1)-maleinsäuremonoamid und N,N-(Dimethoxyethyl)-maleinsäuremonoamid (VIIb).

[0030] Die Struktur entsprechend IIIa oder/und IIIb bzw. VIIa oder/und VIIb kann jedoch auch erst im Verlauf des Polymerisationsprozesses gebildet werden, z. B. durch Umsetzung von primäre Aminogruppen tragenden Verbindungen mit einer Anhydrid-Gruppe gemäß Ib, wobei Verbindungen der Struktur IIIa bzw. VIIa entstehen. Werden sekundäre Amine in diesem "in situ"-Prozeß eingesetzt, so bleibt die Reaktion auf der Stufe des Monoamids gemäß Struktur IIIb bzw. VIIb stehen, was in vielen Fällen sogar erwünscht ist. Beispiele für derartige primäre und sekundäre Amine sind: n-Butylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Laurylamin, Glutaminsäure, Glycin, Sulfanilsäure, Taurin, Phosphanilsäure, 1-Amino-3,6-naphthalindisulfonsäure, Cyclohexylamin, Dibutylamin, Bis-(2-methoxyethyl)-amin u. a.

[0031] Bei der vierten wesentlichen Komponente zur Einführung der Baugruppe d) handelt es sich vorzugsweise um solche Monomere, die eine hohe Tendenz zur Copolymerisation mit elektronenarmen Acceptormonomeren wie Maleinsäureanhydrid haben. Beispiele für solche Monomere sind Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobuten, Diisobuten, Cyclohexen, Styrol, α -Methylstyrol, Inden, 4-Methoxy-styrol, 4-Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylvinylether, Ethylvinylether, Dicyclopentadien u. a.

[0032] Daneben können auch Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Butylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure u. a. Monomere der allgemeinen Formel VIII verwendet werden:



VIII

wobei R^5 , R^6 und R^7 die unter IV angegebenen Bedeutungen besitzen können. Die Monomere der Struktur VIII können gegebenenfalls auch als Gemisch eingesetzt werden.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden noch bis zu 50 Mol-% insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomere entsprechend der Formeln I bis IV bzw. V bis VIII andere polymerisierbare Monomere, z. B. Monomere auf Basis von N-Vinylverbindungen, Vinyl- oder Allylsulfonsäuren sowie gegebenenfalls substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide zum Aufbau der erfindungsgemäßen Copolymere verwendet. Beispiele für derartige Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure usw.

[0034] Die Copolymere entsprechend der vorliegenden Erfindung können nach den üblichen Methoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß man erfindungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wäßriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

[0035] Wird das Verfahren in wäßriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100°C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wäßrigen Lösung vorzugsweise auf 20 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die radikalische Polymerisation hierbei im sauren pH-Bereich durchgeführt werden, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei auf die herkömmlichen Initiatoren wie H_2O_2 zurückgegriffen werden kann, ohne daß es zu einer befürchteten Etherabspaltung kommt, wodurch die Ausbeuten sehr stark beeinträchtigt würden.

[0036] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, daß das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat vorgelegt wird und die übrigen Monomeren zusammen mit dem Polymerisationsinitiator zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht ist.

[0037] Separat zugegeben werden die Polymerisations-Hilfsmittel, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken können, so daß die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann.

[0038] Werden die ungesättigten Dicarbonsäure-Derivate in Form der bevorzugten Polyalkylenglykolmonoester der allgemeinen Formel V eingesetzt, so ist es erfindungsgemäß auch möglich, diese zuerst in der Vorlage durch Umsetzung der ungesättigten Dicarbonsäure mit den Polyalkylenoxiden intermediär herzustellen. Ebenso ist es möglich, die zur Einführung der Baugruppe c) erforderlichen Dicarbonsäureimide oder/und -amide entsprechend der allgemeinen Formel IIIb bzw. VIIb gesondert intermediär herzustellen und diese dem ungesättigten Dicarbonsäure-Derivat ggf. zusammen mit den übrigen Monomeren zuzusetzen.

[0039] Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und sonstige Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist relativ unproblematisch, d. h. als Initiatoren kommen die üblichen Radikalspender zum Einsatz, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Lauroylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperbenzoat, Natriumperoxid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril), Azobis-(2-methylvaleronitril), Azobis-(cyclohexanecarbonitril) usw. Kommen Redoxsysteme zum Einsatz, so werden oben genannte Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfonat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumhypophosphit, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

[0040] Als Polymerisationsbeschleuniger oder Aktivatoren kommen Natriumbisulfid, Ascorbinsäure oder Schwermetallsalze und als Molekulargewichtsregler schwefelfreie Verbindungen wie Allylverbindungen, Aldehyde und phosphor-

haltige Komponenten zum Einsatz.

[0041] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymere ist die Tatsache, daß sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150 °C erfolgen kann. Diese Variante kann aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann angewendet werden, wenn die erfindungsgemäßen Copolymere in wasserfreier Form direkt ihrer erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des Wassers, beispielsweise durch Sprühtrocknung entfallen kann.

[0042] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Copolymere nach der Polymerisation mit Wasser verdünnt und durch Zugabe von Lauge neutralisiert.

[0043] Die erfindungsgemäßen Copolymere eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen, insbesondere auf Basis von anorganischen Bindemitteln, wie z.B. Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat und Anhydrit. Hierbei werden sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels, eingesetzt. Die Copolymere besitzen hierbei eine ausgezeichnete und langanhaltende verflüssigende Wirkung, ohne hohe Anteile von Luftporen in die entsprechende Bindemittelmischung einzuführen und ohne hierbei Einbußen bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs hinnehmen zu müssen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Copolymere für Suspensionen mit geringem Wassergehalt, beispielsweise für Suspensionen mit einem Wassergehalt von 15 bis 45 Gew.-% bezogen auf den Anteil an anorganischem Bindemittel.

[0044] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

[0045] In einem 2 500 ml Doppelwandreaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und zwei Eingängen für separate Zuläufe wurden 763,3 g (0,413 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol) vorgelegt und mit 9,8 g (0,100 Mol) Maleinsäureanhydrid unter Rühren vermischt. Die eingeschlossene Luft wurde durch 30 minutiges Einleiten von Stickstoff entfernt und der Kolbeninhalt auf 105°C erwärmt.

[0046] In einem separaten heizbaren und rührbaren Zulaufgefäß (Zulauf 1) wurde gleichzeitig eine Mischung aus 763,3 g (0,413 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol), 69,8 g (0,279 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monoallylether (MW 250 g/Mol) und 38,1 g (0,165 Mol) Sulfanilsäure-Natriumsalzdihydrat bereitet, zu welcher bei einer Temperatur von 65°C 203,9 g (2,079 Mol) Maleinsäureanhydrid unter Rühren eingetragen wurden (Bildung der Monomerkomponente VIIb). Nach Spülung mit Stickstoff wurde diese Mischung sowie eine zweite Mischung bestehend aus 287,2 g (2,758 Mol) Styrol, 12,2 g Azobis-(isobutyronitril) und 2,5 g 1,1'-Azobis(cyclohexancarboxitril) (Zulauf 2) kontinuierlich über einen Zeitraum von 60 Minuten in den Reaktor dosiert.

[0047] Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C erwärmt und weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 140°C erhöht und 120 Minuten zur Vervollständigung der Veresterung und Imidbildung gerührt.

[0048] Die klare, orange gefärbte Polymerschmelze wurde unter weiterem Rühren auf 115°C abgekühlt, mit 63 g Diisobutylphthalat versetzt, weiter auf 50°C abgekühlt, mit 2 500 ml Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,5 gestellt.

[0049] Es wurde eine gelborange gefärbte, trübe Lösung erhalten, die einen Feststoffgehalt von 34,7 Gew.-% aufwies.

Beispiel 2

[0050] Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung der Zuläufe 1 und 2.

Zulauf 1:

[0051]

763,3 g (0,413 Mol)	Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol)
31,2 g (0,125 Mol)	Methylpolyethylenglykol-Monoallylether (MW 250 g/Mol)
28,6 g (0,165 Mol)	N-Phenylmaleinimid
212,0 g (2,162 Mol)	Maleinsäureanhydrid

Zulauf 2:**[0052]**

290,3 g (2,787 Mol)	Styrol
12,2 g	Azobis-(isobutyronitril)
2,5 g	Azobis-(cyclohexanecarbonitril)

[0053] Die rotbraun gefärbte Polymerschmelze wurde mit 63 g Diisobutylphthalat versetzt, verdünnt und neutralisiert.

[0054] Es wurde eine trübe, gelblich gefärbte Zubereitung mit einem Feststoffgehalt von 34,3 Gew.-% erhalten.

Beispiel 3

[0055] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden 97,7 g (0,279 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monovinylether (MW 350 g/Mol) statt des im Beispiel 1 verwendeten Allylethers (MW 250 g/Mol) eingesetzt. Darüber hinaus wurde der Vinylether im Gemisch mit Styrol im Zulauf 2 dosiert und nicht wie der Allylether im Beispiel 1 im Zulauf 1. Das dunkelbraune Polymer wurde in der Abkühlphase mit 64 g Diisobutylphthalat versetzt, mit Wasser verdünnt und mit NaOH neutralisiert.

[0056] Das trübe, bräunlich gefärbte Endprodukt enthielt 33,8 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 4

[0057] Es wurden 1 318,1 g (0,7125 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol) und 118,8 g (0,2376 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 500 g/Mol) vorgelegt und mit 219,9 g (2,243 Mol) Maleinsäureanhydrid vermischt. Nach 30 minütiger Stickstoffspülung wurde der Kolbeninhalt auf 105°C erwärmt und aus einem separaten Zulauf eine Mischung aus

223,8 g (2,149 Mol)	Styrol
179,1 g (0,716 Mol)	Methylpolyethylenglykol-Monoallylether (MW 250 g/Mol)
13,1 g	Azobis-(isobutyronitril) und
2,7 g	Azobis-(cyclohexanecarbonitril)

über einen Zeitraum von 2 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur auf 115°C erhöht und weiter 60 Minuten bei dieser Temperatur zur Vervollständigung der Polymerisation gerührt.

[0058] Anschließend wurde eine Mischung aus 35,9 g (0,270 Mol) Di-(2-methoxyethyl)amin und 63,3 g Diisobutylphthalat über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben und die Temperatur auf 140°C erhöht. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde noch 2 Stunden zur Vervollständigung der Ester- und Monoamidbildung gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge ein pH-Wert von 6,5 eingestellt.

[0059] Erhalten wurde eine bernsteinfarbene gefärbte Emulsion mit 34,9 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 5

[0060] Beispiel 4 wurde wiederholt mit 160,2 g (0,237 Mol) eines einseitig methylveretherten Blockcopolymerisats aus Ethylenoxid und Propylenoxid (molarer Anteil 10:3, MW 675 g/Mol), welches anstelle des Methylpolyethylenglykol (MW 500 g/Mol) in Beispiel 4 eingesetzt wurde.

[0061] Erhalten wurde eine Emulsion mit 36,0 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 6

[0062] Es wurde verfahren wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch wurde die Styrolmenge auf 150,4 g (1,444 Mol) reduziert zugunsten von zusätzlich 78,4 g (0,705 Mol) N-Vinylpyrrolidon.

[0063] Das hellbraune Endprodukt wies 34,1 Gew.-% Feststoff auf.

Beispiel 7**[0064]**

800 g (0,800 Mol)	Methylpolyethylenglykol-Monovinylether (MW 1 000 g/Mol)
-------------------	---

100 g (0.200 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 500 g/Mol) und
 257,4 g (2.625 Mol) Maleinsäureanhydrid

wurden vorgelegt, mit Stickstoff gespült und auf 95 °C erwärmt

[0065] Anschließend wurde eine Mischung aus

26 g (0.250 Mol) Styrol
 950 g (0.950 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monovinylether (MW 1.000 g/Mol) und
 21 g Azobis-(2-methylbutyronitril)

über einen Zeitraum von 2 Stunden zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden nach Zugabeende bei 95 °C gerührt.

[0066] Anschließend wurden

56,4 g (0.423 Mol) Di-(2-methoxyethyl)amin und
 65 g Diisobutylphthalat

zugesezt und die Temperatur auf 125 °C erhöht. Es wurde noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 50 °C wurde verdünnt und neutralisiert.

[0067] Es verblieb eine hellbraune Zubereitung mit 39,9 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 8

[0068] Es wurde wie unter Beispiel 7 beschrieben verfahren, jedoch wurden 880 g (0.800 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monoallylether (MW 1.100 g/Mol) anstelle des Vinylethers in der Vorlage und 1.045 g (0.950 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monoallylether (MW 1.100 g/Mol) anstelle des Vinylethers im Zulauf eingesetzt. Die Initiatormenge mußte auf 43,5 g erhöht werden.

[0069] Erhalten wurde ein hellbraun gefärbtes Produkt mit 43,2 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 9

[0070] Nach dem im Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wurde ein Polymer synthetisiert, wobei in der Nachreaktion statt Di-(2-methoxyethyl)amin Cyclohexylamin in einer Menge von 37,7 g (0.380 Mol) eingesetzt wurde.

[0071] Das rotbraun gefärbte Endprodukt enthielt 36,1 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 10

[0072] Statt Di-(2-methoxyethyl)amin im Beispiel 4 wurden 91,0 g (0.182 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monoamin (MW 500 g/Mol) zur polymeranalogen Imidbildung verwendet.

[0073] Das hellorange wäßrige Endprodukt wies einen Feststoffgehalt von 35,0 Gew.-% auf.

Vergleichsbeispiel 1

[0074] Handelsübliches Betonfließmittel "Melment L 10" auf Basis eines sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensats.

Vergleichsbeispiel 2

[0075] Kommerziell erhältliches Fließmittel "Liquiment N" auf Basis eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensats.

Vergleichsbeispiel 3

[0076] Nach dem in der EP-A 306 449 beschriebenen Verfahren (Beispiel 1) wurde ein Copolymerisat aus Methylpolyethylenglykol-Monomaleinat und Styrol synthetisiert.

Vergleichsbeispiel 4

[0077] Nach EP-A 610 699 (Beispiel 7) wurde ein Copolymer aus Methylpolyethylenglykol(MW 500 g/Mol), Maleinsäureanhydrid, das in einer polymeranalogen Reaktion teilweise mit Cyclohexylamin umgesetzt wurde, und Styrol hergestellt.

Vergleichsbeispiel 5

[0078] Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, Methylpolyethylenglykolmonovinylether (MW 500 g/Mol) und Polypropylen glykol-bis(maleinamidsäure) gemäß EP-A 736 553, Beispiel 1.

[0079] Die wäßrigen Copolymer-Zubereitungen wurden einer vergleichenden Prüfung als Fließmittel für zementhaltige Feststoffsuspensionen (Mörtel, Beton) unterzogen, um ihre gegenüber herkömmlichen Produkten verbesserten Eigenschaften nachzuweisen.

Anwendungsbeispiel 1

[0080] 450 g Portlandzement (CEM I 42,5 R, Mannersdorf) wurden mit 1 350 g Normensand (Grobanteil:Feinanteil = 2:1) und 225 g Wasser, welches die erfindungsgemäßen Produkte bzw. die Vergleichsprodukte in gelöster Form enthielt, normgerecht angerührt. Unmittelbar nach Herstellung der Zementmörtel erfolgte die Bestimmung des Ausbreitmaßes sowie dessen zeitliche Veränderung über einen Zeitraum von 90 Minuten. Darüber hinaus wurde der Luftgehalt in der Mischung zu Beginn der Messung ermittelt.

[0081] Die Ergebnisse dieser Prüfungen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Ergebnisse der Zementmörtelprüfung (Wasser/Zement-Wert (W/Z)
= 0,50)

Zusatz- mittel	Dosierung (Gew.-%) ¹⁾	Ausbreitmaß in cm nach							Luft (Vol-%)
		0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	
Bsp. 1	0,25	26,0	25,0	24,4	23,9	22,8	21,6	20,3	2,7
Bsp. 2	0,25	27,4	26,9	26,0	25,0	23,8	22,0	19,9	2,3
Bsp. 3	0,25	26,7	25,7	24,9	24,0	23,5	22,8	21,9	4,0
Bsp. 4	0,25	27,3	26,6	25,7	25,1	24,1	23,0	21,7	2,3
Bsp. 5	0,25	25,9	25,0	24,6	24,0	23,6	22,6	20,9	2,0
Bsp. 6	0,25	27,8	26,5	26,0	25,3	24,7	23,8	22,9	2,4
Bsp. 7	0,25	25,3	26,0	26,0	25,3	24,6	23,9	23,0	5,0
Bsp. 8	0,25	27,0	26,4	25,7	24,9	23,9	23,0	22,0	3,2
Bsp. 9	0,25	25,1	24,0	23,1	22,3	21,5	20,5	19,7	4,3
Bsp. 10	0,25	26,9	26,8	26,0	25,1	24,0	23,2	22,0	4,4
Vgl. 1	0,50	19,9	17,4	14,6	-	-	-	-	2,0
Vgl. 2	0,50	20,7	18,3	16,0	15,0	-	-	-	3,1
Vgl. 3	0,25	19,8	19,0	18,1	17,4	16,3	15,3	-	4,0
Vgl. 4	0,25	22,1	20,4	19,7	18,6	18,0	16,7	15,7	8,6

¹⁾ Polymerfeststoff auf das Zementgewicht bezogen

Anwendungsbeispiel 2

[0082] Normgemäß wurden in einem Betonzwangsmischer 5,3 kg Portlandzement (CEM I 42,5 R, Kiefernfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm) und 2,65 kg Wasser (abzüglich des Wassers aus dem Zusatzmittel) vermischt. Die wäßrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Copolymere bzw. der Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 40 Minuten nach Zugabe des Fließmittels erfolgte die Bestimmung des Ausbreitmaßes nach DIN 1048 (Doppelbestimmung).

[0083] Im Anschluß an die Messung des 10 min-Ausbreitmaßes wurden die Frischbetone in Formen gefüllt, 10 sec verdichtet und 24 h bei 20°C gelagert. Von den erhaltenen Prüfkörpern (15 x 15 x 15 cm Kantenlänge) wurde die Druckfestigkeit sowie der Luftporenanteil über die Dichte dieser Prüfkörper ermittelt.

[0084] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Betonprüfung bei einem Wasser/Zement-Wert von 0,50

Zusatz- mittel	Dosierung (Gew.-%) ¹⁾	Ausbreitmaß in cm nach		Luftgehalt (Vol.-%)	24 h Druckfest. MPa
		10 min.	40 min.		
Bsp. 1	0,20	56,25	48,50	2,1	19,40
Bsp. 2	0,20	57,50	50,50	2,3	16,30
Bsp. 3	0,20	59,00	51,00	1,7	13,44
Bsp. 4	0,20	59,50	49,00	2,0	13,16
Bsp. 5	0,20	58,75	50,25	1,4	14,01
Bsp. 6	0,20	60,75	51,75	1,8	14,93
Bsp. 7	0,20	59,00	52,00	3,0	10,50
Bsp. 8	0,20	61,00	50,25	2,4	11,49
Bsp. 9	0,20	56,25	48,75	2,9	14,98
Bsp. 10	0,20	56,75	53,75	2,6	17,52
Vgl. 1	0,46	54,50	45,25	1,7	16,80
Vgl. 2	0,40	55,00	46,00	2,3	13,98
Vgl. 3	0,20	53,25	44,25	2,5	15,33
Vgl. 4	0,20	56,00	47,50	2,8 ²⁾	12,94

¹⁾ Polymerfeststoff auf das Zementgewicht bezogen

²⁾ mit 1,2 Gew.-% Tributylphosphat entschäumt

[0085] Neben den Betonprüfungen, die mit den erfindungsgemäßen Produkten und den Vergleichspolymeren bei einem Wasser/Zement-Wert von 0,50 durchgeführt wurden (Tabelle 2), wurden Tests bei einem deutlich reduzierten Wasseranteil (0,40) vorgenommen. Mit diesem niedrigen Wert können Hochleistungsbetone mit einem besonders dichten Gefüge hergestellt werden.

Anwendungsbeispiel 3

[0086] Die Durchführung erfolgte wie im Anwendungsbeispiel 2 beschrieben, jedoch mit 2,12 kg Wasser statt 2,65 kg

[0087] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt

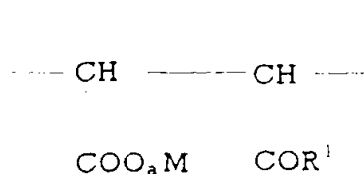
Zusatz- mittel	Dosierung (Gew.-%) ¹	Ausbreitmaß in cm nach		Luftgehalt (Vol.-%)	24 h Druckfest. MPa
		10 min.	40 min.		
Bsp. 1	0,40	58,75	49,00	1,7	20,20
Bsp. 2	0,40	61,00	54,00	1,8	17,00
Bsp. 3	0,40	59,25	53,25	1,3	16,57
Bsp. 4	0,40	60,00	51,75	2,0	12,76
Bsp. 5	0,40	58,00	52,00	1,9	13,98
Bsp. 6	0,40	62,25	54,75	1,6	17,23
Bsp. 7	0,40	55,75	48,75	2,7	12,91
Bsp. 8	0,40	59,50	49,00	2,0	13,44
Bsp. 9	0,40	56,00	50,00	2,7	17,33
Bsp. 10	0,40	59,75	54,00	2,1	19,18
Vgl. 1	1,20	48,00	< 35,00	1,6	18,81
Vgl. 2	1,00	53,75	47,50	2,2	16,09
Vgl. 3	0,40	40,75	< 35,00	2,4	5,98
Vgl. 4	0,40	43,00	< 35,00	3,9 ²⁾	3,91
Vgl. 5	0,40	46,50	< 35,00	1,9	0,11

¹⁾ Polymerfeststoff auf das Zementgewicht bezogen

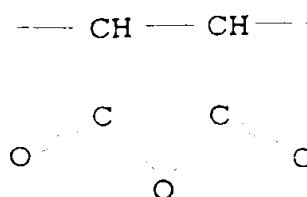
²⁾ mit 0,9 Gew.-% Tributylphosphat entschäumt

Patentansprüche

1. Copolymere auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern enthaltend
(a) 1 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia oder/und Ib



Ia



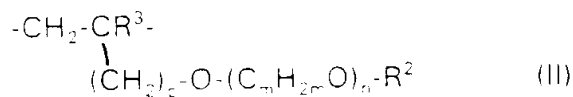
Ib

wobei M jeweils unabhängig Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metallkation, ein Ammoniumion oder ein organischer Aminrest ist,

a = 1/2 oder 1 ist,

R¹ jeweils unabhängig -O_aM oder -O-(C_mH_{2m}O)_n-R² ist, wobei R² Wasserstoff, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen ist, m 2 bis 4 ist und n 1 bis 200 ist,

(b) 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel II

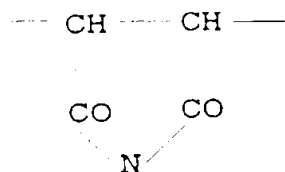


wobei R³ jeweils unabhängig Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist,

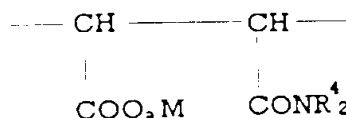
p 0 bis 3 ist und

R², m, n die oben genannten Bedeutungen besitzen,

(c) 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder/und IIIb



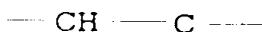
IIIa



IIIb

worin R⁴ jeweils unabhängig Wasserstoff, ein gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein gegebenenfalls mit -COO_aM, -(SO₃)_aM oder/und -(PO₃)_aM₂-Gruppen substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, -(C_mH_{2m}O)_n-R² oder -CO-NH-R¹ ist und M, a, R², m und n die oben genannten Bedeutungen besitzen sowie

(d) 1,0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel IV

R⁶R⁵R⁷

IV

worin R⁵ jeweils unabhängig Wasserstoff, eine Methyl- oder eine gegebenenfalls substituierte Methylen-
gruppe, die unter Einbeziehung von R⁷ einen oder mehrere 5- bis 8-gliedrige Ringe bildet, ist, R⁵ jeweils
unabhängig Wasserstoff, eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist sowie R⁷ jeweils unabhängig Wasserstoff,
ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Rest mit 5 bis 8 C-
Atomen, ein gegebenenfalls substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, -OCOR⁴, -OR⁴ oder -COOR⁴
ist und R⁴ die oben genannte Bedeutung besitzt.

2. Copolymere nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß sie 30 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel Ia oder/und Ib, 10 bis 40 Mol-% Baugruppen der Formel II, 3 bis
30 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa oder/und IIIb sowie 10 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel IV enthalten.

3. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

daß das molare Verhältnis der Struktureinheiten (I + III) zu (II + IV) bei ungefähr 1 : 1 liegt.

4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

daß M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium-, Kalium-, Cal-
cium- oder Magnesiumionen bedeutet.

5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

daß R² ein Phenylrest ist, der durch Hydroxyl-, Carboxy- oder/und Sulfonsäure-Gruppen substituiert ist.

6. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

daß in der Formel II p 0 oder 1 bedeutet und m 2 oder/und 3 bedeutet.

7. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

daß sie bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formeln I,
II, III und IV zusätzliche Baugruppen enthalten, deren Monomere N-Vinylverbindungen, Vinyl- oder Allylsulfonsäu-
ren sowie gegebenenfalls substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide darstellen.

8. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

daß sie ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000 aufweisen.

9. Verfahren zur Herstellung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

daß man 1 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 0,5 bis 80 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-
Alkenylethers, 0,5 bis 80 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids oder/und -amids und 1,0 bis 90 Mol-%
eines vinylistischen Monomers mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert

10. Verfahren nach Anspruch 9

dadurch gekennzeichnet,

daß man 30 bis 60 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 10 bis 40 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 3 bis 30 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids oder/und -amids und 10 bis 60 Mol-% eines vinylischen Monomers einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10.

dadurch gekennzeichnet,

daß man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II, III und IV einer N-Vinylverbindung, einer Vinyl- oder Allylsulfonsäure oder eines Acryl- oder Methacrylamids copolymerisiert.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11.

dadurch gekennzeichnet,

daß man die Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Konzentration der Monomere in der wäßrigen Lösung 20 bis 50 Gew.-% beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13.

dadurch gekennzeichnet,

daß man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150°C durchführt.

15. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen auf Basis von anorganischen Bindemitteln, insbesondere Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat und Anhydrit.

16. Verwendung nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Copolymere in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels eingesetzt werden.

17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16 für Suspensionen mit geringem Wassergehalt von 14 bis 45 Gew.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 4350

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Bezeichnung des Dokuments mit Angabe der Veröffentlichung oder des Erfindungsdatums	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
D.A.	EP 0 736 553 A (SKW TROSTBERG) 9. Oktober 1996		C08F222/00 C08F216/14 C04B24/26 C08F222/20
D.A.	EP 0 610 699 A (CHEMIE LINZ GMBH) 17. August 1994		
A	EP 0 056 627 A (NIPPON SHOKUBAI K.K. CO.) 28. Juli 1982		
A	EP 0 606 055 A (HOECHST AG.) 13. Juli 1994		

RECHERCHIERTE
SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)

C08F

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenamt	Veröffentlichungsdatum des Dokuments	Autor
DEN HAAG	22. Oktober 1998	Cauwenberg, C
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <ul style="list-style-type: none"> 1. von besonderer Bedeutung oder bemerkenswert 2. von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen veröffentlichten oder sonst bekannt gewordenen Erfindung 3. von besonderer Bedeutung 4. von besonderer Bedeutung 5. von besonderer Bedeutung 6. von besonderer Bedeutung 7. von besonderer Bedeutung 8. von besonderer Bedeutung 9. von besonderer Bedeutung 10. von besonderer Bedeutung 11. von besonderer Bedeutung 12. von besonderer Bedeutung 13. von besonderer Bedeutung 14. von besonderer Bedeutung 15. von besonderer Bedeutung 16. von besonderer Bedeutung 17. von besonderer Bedeutung 18. von besonderer Bedeutung 19. von besonderer Bedeutung 20. von besonderer Bedeutung 21. von besonderer Bedeutung 22. von besonderer Bedeutung 23. von besonderer Bedeutung 24. von besonderer Bedeutung 25. von besonderer Bedeutung 26. von besonderer Bedeutung 27. von besonderer Bedeutung 28. von besonderer Bedeutung 29. von besonderer Bedeutung 30. von besonderer Bedeutung 31. von besonderer Bedeutung 32. von besonderer Bedeutung 33. von besonderer Bedeutung 34. von besonderer Bedeutung 35. von besonderer Bedeutung 36. von besonderer Bedeutung 37. von besonderer Bedeutung 38. von besonderer Bedeutung 39. von besonderer Bedeutung 40. von besonderer Bedeutung 41. von besonderer Bedeutung 42. von besonderer Bedeutung 43. von besonderer Bedeutung 44. von besonderer Bedeutung 45. von besonderer Bedeutung 46. von besonderer Bedeutung 47. von besonderer Bedeutung 48. von besonderer Bedeutung 49. von besonderer Bedeutung 50. von besonderer Bedeutung 51. von besonderer Bedeutung 52. von besonderer Bedeutung 53. von besonderer Bedeutung 54. von besonderer Bedeutung 55. von besonderer Bedeutung 56. von besonderer Bedeutung 57. von besonderer Bedeutung 58. von besonderer Bedeutung 59. von besonderer Bedeutung 60. von besonderer Bedeutung 61. von besonderer Bedeutung 62. von besonderer Bedeutung 63. von besonderer Bedeutung 64. von besonderer Bedeutung 65. von besonderer Bedeutung 66. von besonderer Bedeutung 67. von besonderer Bedeutung 68. von besonderer Bedeutung 69. von besonderer Bedeutung 70. von besonderer Bedeutung 71. von besonderer Bedeutung 72. von besonderer Bedeutung 73. von besonderer Bedeutung 74. von besonderer Bedeutung 75. von besonderer Bedeutung 76. von besonderer Bedeutung 77. von besonderer Bedeutung 78. von besonderer Bedeutung 79. von besonderer Bedeutung 80. von besonderer Bedeutung 81. von besonderer Bedeutung 82. von besonderer Bedeutung 83. von besonderer Bedeutung 84. von besonderer Bedeutung 85. von besonderer Bedeutung 86. von besonderer Bedeutung 87. von besonderer Bedeutung 88. von besonderer Bedeutung 89. von besonderer Bedeutung 90. von besonderer Bedeutung 91. von besonderer Bedeutung 92. von besonderer Bedeutung 93. von besonderer Bedeutung 94. von besonderer Bedeutung 95. von besonderer Bedeutung 96. von besonderer Bedeutung 97. von besonderer Bedeutung 98. von besonderer Bedeutung 99. von besonderer Bedeutung 100. von besonderer Bedeutung 		



1